



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 568 967 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93107192.3**

(51) Int. Cl. 5: **B05D 3/00, B05D 3/06,
B05D 1/36, B05D 7/14**

(22) Anmeldetag: **04.05.93**

(30) Priorität: **07.05.92 DE 4215070**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.93 Patentblatt 93/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT PT SE

(71) Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal(DE)**

(72) Erfinder: **Lahrman, Edgar, Dr.
Traungasse 4/4
A-1030 Wien(AT)
Erfinder: Drücke, Stefan, Dr.
Münzstrasse 8
W-5600 Wuppertal(DE)**

(74) Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal, Leifert
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem auf ein mit einer pigmentierten Basislackschicht versehenes Substrat mindestens eine wärmehärtbare Klarlackschicht aufgebracht und in der Wärme ausgehärtet wird, worauf mindestens eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln aufgetragen und diese unter Einwirkung von aktinischer Strahlung ausgehärtet wird. Man erhält Lackierungen von besonders guter optischer Qualität.

EP 0 568 967 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen mit einem mehrschichtigen Klarlacküberzug, wobei die oben liegende Klarlackschicht auf einem strahlenhärtenden Klarlack basiert.

Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Klarlack/Basislack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosserie aufgebracht wird. Dabei werden Basislack und Klarlack bevorzugt naß-in-naß appliziert, d.h. der Basislack wird nach einer Abluftzeit, gegebenenfalls unter Erwärmen, und nach anschließender Applikation eines Klarlackes gemeinsam mit diesem eingebrannt, wie z.B. in EP-A-0 038 127 und 0 402 772 beschrieben wird. In diesem Zusammenhang geeignete Klarlacke sind z.B. in den EP-A-0 038 127 und 0 184 761 beschrieben. Es handelt sich um Systeme auf Basis von Bindemitteln, die über Additions- oder Kondensationsreaktionen vernetzen, z.B. über Melaminharze oder Isocyanatderivate vernetzende Bindemittel.

In neuerer Zeit sind Mehrschichtlackierungen mit mehreren Klarlackschichten beschrieben worden. Eine solche Verfahrensweise erlaubt die Herstellung von Lackierungen mit besseren optischen Eigenschaften.

In der DE 38 39 905 C2 werden Mehrschichtlackierungen beschrieben, bei denen auf eine pigmenthaltige Schicht zwei Klarlackschichten auf Lösemittelbasis aufgebracht werden. Es hat sich gezeigt, daß derartige Lackierungen hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit, sowie ihres optischen Eindrucks verbesserungsbedürftig sind.

Die EP-A-0 402 181 beschreibt die Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch Aufbringen mehrerer Klarlackschichten auf einen Basislack. Es werden wärmehärtende Klarlacke beschrieben auf Basis von hydroxyfunktionellen Acrylatharzen als Bindemittel und Melaminharzen bzw. Isocyanaten als Vernetzer.

Die auf Basis von wärmehärtenden Klarlacken hergestellten Klarlackschichten sind jedoch verbesserungsbedürftig hinsichtlich ihrer Chemikalienfestigkeit und der mechanischen Festigkeit, z.B. der Kratzfestigkeit.

So beschreibt die DE-A-41 33 290 ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch Auftrag eines strahlenhärtenden Klarlackes auf einen getrockneten Basislack. Diese Klarlackschichten zeichnen sich aus durch verbesserte Chemikalienbeständigkeit.

Werden an die optische Qualität (Fülle, hohe DOI-Werte) die eingangs erwähnten erhöhten Maßstäbe angelegt, so müssen die Klarlacküberzüge in Gesamtschichtdicken von mindestens 50 µm lackiert werden. Problematisch bei diesen hohen Schichtstärken ist der hohe Volumenschwund strahlenhärtender Lacke bei der Aushärtung. Bei hohen Schichtstärken ergeben sich Spannungen im Film und man beobachtet eine Haftungsverschlechterung zum darunter befindlichen Basislack bzw. Kantenflucht. Außerdem ist an senkrechten Flächen bei hoher Schichtstärke eine erhöhte Ablaufneigung festzustellen. Ein derartiges Vorgehen ist unwirtschaftlich aufgrund des hohen Preises strahlenhärtender Beschichtungsmittel im Vergleich zu üblichen wärmehärtenden Lacken.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen mit hoher Chemikalienfestigkeit und der Erfüllung erhöhter Anforderungen an die optische Qualität zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem auf eine pigmentierte Basislackschicht mindestens eine wärmehärtbare Klarlackschicht aufgebracht und in der Wärme vernetzt wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf die Klarlackschicht eine weitere Klarlackschicht auf Basis von strahlenhärtenden Überzugsmitteln aufgetragen wird und danach mit aktinischer Strahlung vernetzt wird.

Es ist gegebenenfalls möglich, die Strahlenhärtung in Stufen durchzuführen. Ebenfalls ist es bevorzugt möglich, eine thermische Vernetzung zusätzlich zur strahleninduzierten Vernetzung durchzuführen.

Als Basislacke können die allgemein bekannten Basislacke dienen. Beispiele dafür sind lösemittelbasierende, wäßrige oder Pulver-Basecoats. Bevorzugt sind wasser- oder lösemittelverdünnbare Basislacke. Die Basecoats enthalten übliche physikalisch trocknende und/oder chemische vernetzende Bindemittel, anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Metallic- oder Perlglanzpigmente sowie weitere lackübliche Hilfsstoffe, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel oder Antikratermittel. Als Bindemittelbasis des Basislackes werden bevorzugt Polyester-, Polyurethan- oder Acrylatharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z. B. Melamin- oder Isocyanatderivate vernetzt

Aufbringen des Basecoats z. B. mit üblichen Grundierungs-, Füller- und Zwischenschichten versehen werden, wie sie z. B. für Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor üblich sind.

Die Basislackschicht wird mit wärmehärtendem Klarlack überlackiert. Als Klarlacke können alle üblichen wärmehärtbaren Klarlacküberzugsmittel, die durch aktinische Strahlung nicht härtbar sind, eingesetzt werden. Beispiele sind Pulverklarlacke, in Lösemitteln gelöste Klarlacke, lösemittelarme oder lösemittelfreie

Klarlacke und wasserverdünnbare Klarlacke. Sie können ein- oder mehrkomponentig, selbst- oder fremdvernetzend sein. Als Bindemittelbasis dieser Klarlacke dienen z. B. Polyester, Polyurethane und (Meth)acrylcopolymere.

Beispiele für derartige Klarlacküberzugsmittel sind in den DE-A-39 10 829, DE-A-37 40 774, EP-A-0 038 127 zu finden.

Nach Auftrag des Klarlacküberzugsmittels in einer Schichtdicke von 20-80 μm , bevorzugt 25-50 μm , wird die gebildete Schicht bei erhöhter Temperatur getrocknet bzw. eingebrannt unter Ausbildung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung. Dabei kann der Basislack zuvor bei Temperaturen bis zu 150 °C getrocknet worden sein oder als bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Auftrag der Klarlackschicht naß-in-naß auf die Basislackschicht, worauf gemeinsam getrocknet bzw. eingebrannt wird.

Die Trocknung bzw. der Einbrennprozeß von Basis- und wärmehärtender Klarlackschicht wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren so durchgeführt, daß die erhaltenen unteren Lackschichten nur geringe Anteile von flüchtigen Substanzen enthalten. Besonders zum Zeitpunkt der strahleninduzierten Vernetzungsreaktion der weiteren Klarlacküberzugsschicht sollen keine wesentlichen Anteile an flüchtigen Bestandteilen mehr in den darunter liegenden Lackschichten enthalten sein. Solche Bestandteile können Glanz- und Haftungsstörung im oberen strahlenhärtenden Klarlackfilm bewirken.

Vor Auftrag der strahlenhärtenden Klarlackschicht kann, falls gewünscht, die darunter liegende Klarlack-schicht geschliffen werden. Gegebenenfalls können zwischen erster wärmehärtender Klarlackschicht und oben liegender strahlenhärtender Klarlackschicht weitere wärmehärtende Klarlackschichten aufgebracht werden. Über diese zusätzlichen Schichten können falls gewünscht besondere optische Effekte erzielt werden.

Auf die getrockneten und vernetzten Basis- und Klarlackschichten wird ein strahlenhärtendes Überzugsmittel aufgetragen. Es handelt sich um bekannte radikalisch oder/und kationisch polymerisierende Klarlacke, die mit üblichen Additiven versetzt sein können. Diese werden strahleninduziert vernetzt.

Die Applikation des strahlenhärtbaren Lackes kann durch alle üblichen Spritzapplikationsmethoden durchgeführt werden, wie z. B. Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischen Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls gekoppelt mit Heißspritzapplikation, wie z. B. Hot-Air-Heißspritzen. Das kann bei Temperaturen von maximal 70-80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden und bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung keine Veränderung des Lackmaterials und des gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Oversprays eintritt. So kann beispielsweise das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß das Lackmaterial nur kurzzeitig in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für das Overspray, z. B. dem Lackmaterial, betrieben wird. Die Spritzkabine besteht aus Materialien, die eine Kontamination des Materials ausschließen und vom umlaufenden Medium nicht angegriffen werden. Mit solchen Maßnahmen kann eine Wiederaufbereitung des Oversprays unterstützt werden.

Bevorzugt wird der Beschichtungsvorgang bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt.

Durch Vermeidung von Licht einer Wellenlänge von unter 550 nm werden das eingesetzte Lackmaterial und der Overspray nicht beeinflusst. Es ist also gegebenenfalls eine direkte Wiederaufbereitung möglich. Die Recycling-Einheit umfaßt im wesentlichen eine Filtrationseinheit sowie eine Mischvorrichtung, die ein regelbares Verhältnis von frischem Lackmaterial zu aufgearbeitetem und gegebenenfalls umlaufendem Lackmaterial einhält. Weiterhin sind Vorratsbehälter und Pumpen sowie Steuereinrichtungen vorhanden. Gegebenenfalls ist noch eine Zumischvorrichtung für ein Konstanthalten von flüchtigen Bestandteilen, wie z. B. der organischen Lösungsmittelanteile oder des Wassers, notwendig.

Der strahlenhärtende Klarlack wird bevorzugt so appliziert, daß bevorzugt Trockenschichtdicken von 10-50 μm , besonders bevorzugt 15-35 μm , erreicht werden. Der Auftrag des strahlenhärtenden Klarlacks kann falls gewünscht in mehreren Schichten erfolgen.

Nach dem Auftragen des strahlenhärtenden Klarlacküberzugsmittels wird das beschichtete Substrat gegebenenfalls nach einer Ruhezeit dem Vernetzungsprozeß unterworfen. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf, zur Entgasung des Lackfilms oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen, wie Lösungsmittel, Wasser oder CO₂, wenn das Lackmaterial beispielsweise mit überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel appliziert worden ist wie z. B. in EP-A-0 321 607 beschrieben. Es ist auch möglich, die Ruhezeit durch erhöhte Temperaturen bis 80 °C, bevorzugt bis 60 °C, zu unterstützen.

Der eigentliche Strahlenhärtungsprozeß kann entweder mit UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen oder mit von anderen Strahlenquellen ausgehender aktinischer Strahlung durchgeführt werden. Im Falle von

Elektronenstrahlen wird bevorzugt unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Das kann beispielsweise durch Zuführen von CO₂, N₂ oder durch Einsatz eines Gemischs aus beiden direkt an die Substratoberfläche geschehen.

Es kann auch im Falle der UV-Härtung unter Inertgas gearbeitet werden. Wird nicht unter Schutzgas gearbeitet, kann Ozon entstehen. Dieses kann beispielsweise auch durch Absaugen entfernt werden.

Die Strahlenhärtung kann unter Anwendung üblicher Strahlenquellen, optischer Hilfsmaßnahmen zur Durchführung, üblicher Zeitdauern und üblicher Maßnahmen zur Steuerung des Bestrahlungsprozesses, sowie unter Verwendung üblicher Anordnungen der Bestrahlungsquellen unter dem Fachmann geläufigen Bedingungen durchgeführt werden. Bevorzugt werden UV-Strahler und Elektronenstrahlquellen eingesetzt.

Erfindungsgemäß kann die Bestrahlung so durchgeführt werden, daß in einer Stufe eine durchgehende Vernetzung der strahlenhärtenden Klarlackschicht erfolgt. Es kann jedoch auch günstig sein, zunächst ein Vorgelieren des Überzugsfilms durch UV-induzierte Vernetzung, z. B. in einer ersten Zone mit Schwarzlichtbestrahlung durchzuführen und anschließend weiter in einer zweiten oder mehreren Stufen zu vernetzen, beispielsweise durch erneute UV-Bestrahlung oder Bestrahlung mit Elektronenstrahlen.

Die Anordnung der Strahlenquelle ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden.

Ein Problem bei der Beschichtung von kompliziert geformten Körpern, wie z. B. Automobilkarossen mit strahlenhärtenden Lacksystemen liegt in der Aushärtung in nicht direkt der Strahlung zugänglichen Bereichen (Schattenbereichen), wie z. B. Hohlräumen, Falzen und anderen konstruktionsbedingten Hinterschnitten. Dieses Problem kann z. B. durch Einsatz von Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern unter Verwendung einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Innen-, Motor-, Hohlräumen oder Kanten gelöst werden.

Zusätzlich ist es möglich, eine thermische Aktivierung zur Vernetzung des Überzugsmittels anzuwenden. Beim Einsatz von radikalisch polymerisierbaren Überzugsmitteln kann es hierzu günstig sein, thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren zu verwenden, so daß im Anschluß an die Bestrahlung oder gleichzeitig mit der Bestrahlung eine thermisch aktivierte radikalische Polymerisation durchgeführt werden kann.

Beim Einsatz von kationisch polymerisierbaren Überzugsmitteln ist es nicht notwendig, spezielle thermisch aktivierbare Initiatoren zu verwenden. Die durch die Strahlungsenergie eingeleitete kationische Polymerisation pflanzt sich fort. Es kann allerdings auch in diesem Falle günstig sein zu erwärmen.

Bei den erfindungsgemäß für die obere Klarlackschicht verwendbaren Lacksystemen handelt es sich um übliche strahlenhärtende Überzugsmittel, die über radikalische oder kationische Polymerisation oder Kombinationen davon vernetzen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind festkörperreiche wäßrige Systeme, die als Emulsion vorliegen. Es können aber auch lösemittelhaltige Überzugsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt handelt es sich um 100 %-Lacksysteme, die ohne Lösungsmittel und ohne Wasser appliziert werden können. Die strahlenhärtenden Klarlacke können als unpigmentierte oder transparent pigmentierte, falls gewünscht, mit löslichen Farbstoffen gefärbte Decklacke formuliert sein.

Erfindungsgemäß können strahlenhärtende Klarlack-Überzugsmittel eingesetzt werden, die im Prinzip bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Es handelt sich entweder um radikalisch härtende Systeme, d. h. durch Einwirkung von Strahlung auf das Überzugsmittel entstehen Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen, oder es handelt sich um kationisch härtende Systeme, bei denen durch Bestrahlung aus Initiatoren Lewis-Säuren gebildet werden, die zum Auslösen der Vernetzungsreaktion dienen.

Bei den radikalisch härtenden Systemen handelt es sich z. B. um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die olefinische Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Diese Prepolymere können gegebenenfalls in Reaktivverdünnern, d. h. reaktiven flüssigen Monomeren, gelöst sein. Zusätzlich können Überzugsmittel dieser Art beispielsweise noch übliche Initiatoren, Lichtschutzmittel, transparente Pigmente, lösliche Farbstoffe und/oder weitere lacktechnische Hilfsmittel enthalten.

Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Amino(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Das Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) liegt bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 2000. (Meth)acryl

eingesetzt, bevorzugt 5-40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktivverdünnern. Sie können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbesther, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri-

(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykol-di-(meth)acrylat und Hexandiol-di-(meth)acrylat sowie deren Gemische. Sie dienen zur Beeinflussung der Viskosität und von lacktechnischen Eigenschaften, wie z. B. der Vernetzungsdichte.

Photoinitiatoren für radikalische härtende Systeme können z. B. in Mengen von 0,1-5 Gew.% eingesetzt werden, bevorzugt 0,5-4 Gew.%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren. Es ist günstig, wenn ihre Absorption im Wellenlängenbereich von 260-450nm liegt. Es können übliche, dem Fachmann geläufige Photoinitiatoren verwendet werden. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und Derivate, Benzil und Derivate, Benzophenon und Derivate, Acetophenon und Derivate, z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon, Thioxanthon und Derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z. B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z. B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren können im Bedarfsfall, beispielsweise für die Bestrahlung mit Schwarzlichtstrahlen, übliche Sensibilisatoren, wie z. B. Anthracen in üblichen Mengen mitverwendet werden. Zusätzlich können gegebenenfalls auch übliche thermisch aktivierbare radikalische Initiatoren eingesetzt werden. Diese bilden ab 80-120 °C Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxycarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei der thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen können. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1-5 Gew.%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren. Die Initiatoren können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Bindemittel für kationisch polymerisierbare Überzugsmittel sind beispielsweise polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen im Molekül enthalten. Es ist günstig, wenn die Bindemittel frei von aromatischen Strukturen sind. Solche Epoxyoligomere sind beispielsweise in der DE-A-36 15 790 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-Glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate des (Methyl)cyclohexens, wie z. B. 3,4-Epoxyzyclohexyl-methyl(3,4-epoxycyclohexan)carboxylat oder epoxidiertes Polybutadien. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Polyepoxidverbindungen liegt bevorzugt unter 10000.

Sind zur Applikation niedrige Viskositäten notwendig, so können diese durch Reaktivverdünner, d.h. reaktive flüssige Verbindungen, z. B. reaktive Monomere, wie Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandioldivinylether, Butandiolglycidylether oder Hexandiolglycidylether eingestellt werden. Weitere reaktive Lösungsmittel als Beispiel sind Alkohole, Polyalkylenglykole, Polyalkohole, hydroxyfunktionelle Polymere, cyclische Carbonate oder Wasser. Diese können auch feste Bestandteile gelöst enthalten, wie beispielsweise feste Polyalkohole, wie Trimethylolpropan.

Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme werden in Mengen von 0,5-5 Gew.% allein oder in Kombination eingesetzt, bezogen auf die Summe von kationisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren. Es sind Substanzen, die als Onium-Salze bekannt sind, die unter Bestrahlung photolytisch Lewis-Säuren freisetzen. Beispiele dafür sind Diazoniumsalze, Sulfoniumsalze oder Jodoniumsalze. Besonders bevorzugt sind Triarylsulfoniumsalze.

Die strahleninduziert härtbaren Bindemittel können außer den für sie typischen funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen im Molekül enthalten, wie z. B. Hydroxyl-, Oxiran- oder Isocyanatgruppen, die einer chemischen Vernetzung zugänglich sind. In diesen Fällen werden den strahlenhärtbaren Klarlacken externe Vernetzer, wie z. B. Aminoplastvernetzer, gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate, carboxylgruppenhaltige Härter, bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit spaltende Ketiminvernetzer, Polyamin- oder Polyamidoaminhärter in geeigneter Menge zugesetzt. Die schon erwähnten, für strahlenhärtbare Bindemittel typischen, funktionellen Gruppen - Oxirangruppen, polymerisierbare C=C-Doppelbindungen - können durch Zusatz geeigneter Vernetzer, ebenfalls im Sinne einer Polyadditionsreaktion, zusätzlich zur strahleninduzierten Härtungsreaktion herangezogen werden. Beispiele für solche Vernetzer sind Polyaminhärter, Polyamidoaminhärter, feuchtigkeitsspaltbare Ketiminvernetzer, CH-acide Verbindungen, die im Sinne einer Michael-Addition vernetzend wirken können.

Ebenso können außer den genannten Vernetzern den strahlenhärtbaren Klarlacken nicht strahleninduziert härtbare Bindemittel zugesetzt werden, die aufgrund geeigneter funktioneller Gruppen eine nicht strahleninduzierte zusätzliche Härtungsreaktion, wie schon vorstehend erwähnt, erlauben. Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind die schon vorstehend erwähnten im Molekül der strahlenhärtbaren Bindemittel enthaltenen weiteren funktionellen Gruppen.

Beispiele sind die in der EP-A-0 247 563 beschriebenen strahleninduziert härtbaren Klarlacke, die zusätzlich OH-funktionelles Bindemittel und einen Polyisocyanathärter enthalten und somit durch zwei kombinierte Härtungsmechanismen vernetzen. Diese können auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

5 Nicht reaktive Lösungsmittel für radikalisch und kationisch härtende Systeme sind übliche Lacklösemittel, wie Ester, Ether, Ketone, beispielsweise Butylacetat, Ethylenglykolether, Methylethylketon, Methylisobutylketon sowie aromatische Kohlenwasserstoffe. Für radikalisch polymerisierbare Systeme sind auch C₂-C₄-Alkanole und bevorzugt Wasser als Lösungsmittel geeignet.

Den erfindungsgemäß verwendeten Klarlacken werden bevorzugt Lichtschutzmittel zugesetzt. Beispiele 10 dafür sind Phenylsalicylate, Benzotriazol und Derivate, HALS-Verbindungen sowie Oxalanilid-Derivate, sowie auch Kombinationen davon. Übliche Konzentrationen betragen 0,5-5 Gew.%, bevorzugt 1-2 Gew.%, bezogen auf den gesamten Klarlack. Es muß bei der Auswahl der Lichtschutzmittel darauf geachtet werden, daß die Initiierung der Vernetzung durch die Lichtschutzmittel nicht beeinträchtigt wird und daß die verwendeten Lichtschutzmittel gegen die im Strahlenhärtungsprozeß eingesetzte Strahlung stabil sind.

15 Weitere Additive sind beispielsweise Elastifizierungsmittel, Polymerisations-Inhibitoren, Entschäumer, Verlaufsmittel, Antioxidationsmittel, transparente Farbstoffe, optische Aufheller sowie Haftzusätze, wie z. B. Phosphorsäureester und/oder Silane.

Gegebenenfalls können dem Überzugsmittel transparente farblose Füllstoffe und/oder Pigmente gegeben werden. Die Menge beträgt bis zu 10 Gew.%, bezogen auf den gesamten Klarlack. Beispiele sind 20 Siliciumdioxid, Glimmer, Magnesiumoxide, Titandioxid oder Bariumsulfat. Die Teilchengröße liegt bevorzugt unter 200 nm. Bei UV-härtbaren Systemen ist darauf zu achten, daß der Überzugsfilm in der verwendeten Schichtdicke noch für UV-Strahlung transparent bleibt.

Herstellungsverfahren für geeignete strahlenhärtende Klarlack-Überzugsmittel sind bekannt. Es ist möglich, Systeme mit unterschiedlichen strahleninduziertem chemischem Vernetzungsmechanismus zu 25 kombinieren. Dies können verschiedene radikalisch härtende Vernetzungssysteme oder kationisch härtende Vernetzungssysteme oder radikalisch und kationisch härtende Vernetzung miteinander kombiniert sein. Die strahlenhärtenden Klarlacke können z. B. auch vorteilhaft solche Bestandteile enthalten, die einen zusätzlichen Aushärtungsmechanismus zu dem schon beschriebenen strahleninduzierbaren radikalischen und/oder kationischen Vernetzungsmechanismus erlauben. Diese Verfahrensweise erlaubt eine kombinierte Härtung 30 der erfindungsgemäß aufgetragenen oberen Klarlackschicht durch parallel oder nacheinander ablaufende strahleninduzierte und nicht strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen. Die nicht strahleninduzierte Vernetzungsreaktion dient dabei einer zusätzlichen Vernetzung oder Nachvernetzung, die vorteilhaft sein kann. Beispiele für solche nicht strahleninduzierten Mechanismen sind Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen. Diese zusätzlichen Härtungsreaktionen können z. B. bei erhöhter Temperatur bis zu 180°C 35 durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten strahlenhärtbaren Klarlacke können je nach gewähltem zusätzlichen Vernetzungsmechanismus ein- oder zweikomponentig sein. Es sollte darauf geachtet werden, die Zusammensetzung so zu wählen, daß Lagerstabilität des strahlenhärtbaren Klarlacks oder der Komponenten eines mehrkomponentigen strahlenhärtbaren Klarlackes gegeben ist. Ebenso können unterschiedliche Reaktions- 40 initiierungsverfahren beispielsweise UV mit UV-Härtung, UV mit thermischer Initiierung oder Elektronenstrahlhärtung mit UV-Härtung kombiniert werden.

Die verschiedenen Vernetzungsreaktionen können mit Gemischen der entsprechenden Initiatoren gestartet werden. Beispielsweise sind Gemische von Photoinitiatoren mit unterschiedlichem Absorptionsmaximum möglich. Auf diese Weise können unterschiedliche Emissionsmaxima einer oder mehrerer Strahlen- 45 quellen ausgenutzt werden. Dies kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. So kann beispielsweise mit der Strahlung einer Strahlenquelle die Härtung eingeleitet und mit der einer anderen weitergeführt werden. Die Reaktion läßt sich dann zwei- oder mehrstufig, z. B. auch räumlich getrennt, durchführen. Die verwendeten Strahlenquellen können gleich oder verschieden sein.

Erfindungsgemäß ist es möglich, zuerst eine strahleninduzierte und anschließend oder gleichzeitig eine 50 thermisch induzierte Vernetzungsreaktion durchzuführen. Dazu können, falls gewünscht, neben einem oder mehreren Photoinitiatoren zusätzlich ein oder mehrere thermisch spaltende Initiatoren verwendet werden.

Angelierung ist auch bei lösemittelhaltigen Systemen günstig, um eine Abdunstung des Lösemittels zu gestatten.

Die Photoinitiatoren werden bevorzugt so gewählt, daß sie bei Einwirkung von sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von über 550 nm nicht zerfallen. Bei Einsatz von thermisch spaltenden Initiatoren sind

diese so zu wählen, daß sie unter den Applikationsbedingungen des Lackmaterials nicht zerfallen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, den Overspray des Überzugsmittels direkt wieder aufzuarbeiten und einzusetzen, da eine chemische Reaktion während der Applikation vermieden wird.

Die Vernetzungsdichte des Lackfilms kann über die Funktionalität der eingesetzten Bindemittelbestandteile eingestellt werden. Die Auswahl kann so getroffen werden, daß der vernetzte Klarlacküberzug eine ausreichende Härte besitzt und ein zu hoher Vernetzungsgrad vermieden wird, um zu spröde Filme zu verhindern.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Mehrschichtlackierung zeigt eine gute Haftung der einzelnen Schichten untereinander. Es ist eine erhöhte Gesamtschichtdicke des Klarlacküberzugs möglich, ebenso können unterschiedliche Eigenschaften aufweisende Klarlacke verwendet werden. Damit sind auch besondere optische Eigenschaften, z.B. besserer Glanz, bessere strukturfreie Oberfläche zu erzielen. Mittels des vorliegenden Verfahrens ist es auch möglich, zwei Klarlackschichten zu kombinieren, die unterschiedliche, miteinander unverträgliche Additive enthalten. Beispiele für solche Kombinationen sind eine basische Additive (beispielsweise Lichtschutzmittel) enthaltende Klarlackschicht als untere Klarlackschicht in Kombination mit einer sauren Additive (beispielsweise ebenfalls Lichtschutzmittel) enthaltenden oberen Klarlackschicht bzw. die umgekehrte Kombination. Durch die mögliche schnelle Vernetzungsreaktion der äußeren Klarlackschicht ergeben sich außerdem Vorteile in der Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse, z.B. Staubeinschlüsse, im Lack.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man vergilbungsfreie Mehrschichtüberzüge mit hoher Chemikalienbeständigkeit, guter Kratzbeständigkeit und hoher optischer Qualität (Fülle, Glanz). Insbesondere werden strukturfreie Oberflächen erzielt. Dies ergibt sich beispielsweise aus den folgenden Beispielen, die für die erfindungsgemäßen Lackierungen besonders hohe DOI-Werte zeigen. Das Overspray des im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten strahlenhärtenden Überzugsmittels eignet sich für eine direkte Wiederverwertung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Anwendung in der Kraftfahrzeug-Serienlackierung. Als Substrate sind besonders Metall- oder Kunststoffteile geeignet, wie z.B. Automobilkarossen und deren Teile.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung strahlenhärtbarer Klarlacke

(Beispiele 1 - 4)

Beispiel 1:

Durch Vermischen von 3124 g eines ethoxylierten Trimethylolpropantriacyrlats, 616 g eines aliphatischen Urethanacrylats mit einer Doppelbindungsfunktionalität von 2 und einem Gehalt von 1 mol polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen pro kg, 3790 g eines Polyesteracrylats mit einer Doppelbindungsfunktionalität von 3,5 und einem Gehalt von 3,9 mol polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen pro kg, 332 g Tripropylenglykoldiacrylat, 332 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 8 g eines Silikondiacrylats, 966 g Nonylacrylat und 832 g Hexylacrylat wurde ein strahlenhärtbares Klarlacküberzugsmittel hergestellt.

Beispiel 2:

Analog zu Beispiel 1 wurde ein strahlenhärtbares Klarlacküberzugsmittel hergestellt aus 28 Teilen eines multifunktionellen Urethanacrylats mit einer Molmasse von 4500, einem Gehalt an polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen von 2,5 mol pro kg und einer Hydroxylzahl von 150 mg KOH/g, 19 Teilen Dipropylenglykoldiacrylat, 48 Teilen Tripropylenglykoldiacrylat, 4 Teilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on und 1 Teil einer 10 %igen Lösung eines Silikonöls in Toluol (Silikonöl "OL" der Fa. Bayer).

Beispiel 3:

Analog zu Beispiel 1 wurde ein strahlenhärtbares Klarlacküberzugsmittel hergestellt aus 24 Teilen des multifunktionellen Urethanacrylats aus Beispiel 2, 16 Teilen eines multifunktionellen Melaminacrylats mit einer Molmasse von 900 und einem Gehalt an polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen von 5,5 mol pro kg, 16 Teilen Dipropylenglykoldiacrylat, 39 Teilen Tripropylenglykoldiacrylat, 4 Teilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on und 1 Teil der Silikonöl-Lösung aus Beispiel 2.

Beispiel 4:

Analog zu Beispiel 1 wurde ein strahlen- und wärmehärtbares Klarlacküberzugsmittel hergestellt aus 52 Teilen einer 60 %igen Lösung eines difunktionellen Polyesteracrylats mit einer Molmasse von 1300 in
 5 Dipropylenglykoldiacrylat mit einer auf die Lösung bezogenen Säurezahl von 18 mg KOH/g und einer auf die Lösung bezogenen Hydroxylzahl von 150 mg KOH/g, 35 Teilen Phenoxyethylacrylat, 4 Teilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 0,2 Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (BYK 310 der Firma BYK) und 8,8 Teilen Hexamethoxymethylmelamin.

10 Herstellung von Mehrschichtlackierungen:

(Beispiele 5-8 und Vergleichsversuche A und B)

Vergleichsversuch A:

15

Ein KTL-grundiertes (20 μm) und mit handelsüblichem Füller (35 μm vorbeschichtetes Blech wurde mit üblichem lösemittelhaltigem Metallbasislack in einer Trockenfilmdicke von 10 μm spritzlackiert, nach 5-minütigem Ablüften bei 20 °C mit einem üblichen lösemittelhaltigen 1K-Klarlack auf Basis Acrylatharz/Melaminharz naß-in-naß in einer Trockenschichtdicke von 35 μm überlackiert und 25 min bei
 20 135 °C eingebrannt. Anschließend wurde der gleiche 1K-Klarlack in 35 μm Trockenschichtdicke durch Spritzen auflackiert und 25 min bei 135 °C eingebrannt. Bei Betrachtung der glänzenden Oberfläche war eine Struktur zu erkennen.

KTL = Kathodische Tauchlackierung

1K = Einkomponenten

25

Beispiel 5:

Der Vergleichsversuch A wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle einer zweiten Klarlackschicht auf Basis des 1K-Klarlackes der strahlenhärtbare Klarlack aus Beispiel 1 in 35 μm
 30 Trockenfilmdicke durch Spritzen aufgetragen wurde. Anschließend wurde das liegende Probeblech zur Härtung bei 1 m/min Bandgeschwindigkeit mit zwei Quecksilbermitteldruckstrahlern von je 100 W/cm Leistung im Abstand von 10 cm zur auszuhärtenden Oberfläche (Bestrahlungsdauer somit ca. 10 sec) bestrahlt. Bei Betrachtung der hochglänzenden Oberfläche war keinerlei Struktur wahrnehmbar.

35 Vergleichsversuch B:

Ein KTL-grundiertes (20 μm) und mit handelsüblichem Füller (35 μm) vorbeschichtetes Blech wurde mit üblichem unifarbenem Wasserbasislack in einer Trockenfilmdicke von 15 μm spritzlackiert; nach 5-minütigem Ablüften bei 60 °C gefolgt von 5-minütigem Ablüften bei 100 °C wurde mit üblichem lösemittelhaltigem 1K-Klarlack auf Basis Acrylatharz/Melaminharz naß-in-naß in einer Trockenschichtdicke von 35 μm
 40 überlackiert und 10 min bei 140 °C eingebrannt. Anschließend wurde der gleiche 1K-Klarlack in 35 μm Trockenschichtdicke durch Spritzen auflackiert und 20 min bei 140 °C eingebrannt. Bei Betrachtung der glänzenden Oberfläche war eine Struktur zu erkennen.

45 Beispiel 6:

Der Vergleichsversuch B wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle einer zweiten Klarlackschicht auf Basis des 1K-Klarlackes ein durch Mischen von 90 Teilen des strahlenhärtbaren Klarlackes aus Beispiel 2 und 10 Teilen eines Polyisocyanathärters (Desmodur N/75 der Fa. Bayer)
 50 hergestellter Klarlack in 35 μm Trockenschichtdicke durch Heißspritzen bei 60 °C auf das auf 60 °C vorgewärmte Prüfblech aufgetragen wurde. Anschließend wurde das liegende Probeblech zur Härtung bei

wurde 20 min bei 140 °C nachgehärtet. Man erhielt eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare
 55 Struktur.

Beispiel 7:

Der Vergleichsversuch B wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, daß nach Auftragen der ersten 1K-Klarlackschicht 20 min bei 140 °C gehärtet wurde und anschließend anstelle einer zweiten Klarlackschicht auf Basis des 1K-Klarlacks der strahlenhärtbare Klarlack aus Beispiel 3 in 35 µm Trockenfilmdicke durch Heißspritzen bei 60 °C auf das auf 60 °C vorgewärmte Prüfblech aufgetragen wurde. Anschließend wurde wie in Beispiel 6 beschrieben strahlengehärtet. Eine thermische Nachhärtung wie in Beispiel 6 wurde nicht durchgeführt. Man erhielt eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare Struktur.

Beispiel 8:

Der Vergleichsversuch B wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle einer zweiten Klarlackschicht auf Basis des 1K-Klarlackes der strahlenhärtbare Klarlack aus Beispiel 4 in 35 µm Trockenfilmdicke durch Heißspritzen bei 60 °C auf das auf 60 °C vorgewärmte Probeblech aufgetragen wurde. Die Strahlenhärtung und nachfolgende thermische Nachhärtung wurde wie in Beispiel 6 beschrieben durchgeführt. Die erhaltene hochglänzende Oberfläche war frei von wahrnehmbarer Struktur.

Vergleichsversuch C:

Der Vergleichsversuch A wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle der zwei Klarlackschichten auf Basis des 1K-Klarlacks der strahlenhärtbare Klarlack aus Beispiel 1 in 35 µm Trockenschichtdicke durch Spritzen aufgetragen wurde.

Anschließend wurde das liegende Probeblech zur Härtung bei 1 m/min. Bandgeschwindigkeit mit zwei Quecksilbermitteldruckstrahlern von je 100 W/cm Leistung im Abstand von 10 cm zur auszuhärtenden Oberfläche (Bestrahlungsdauer somit ca. 10 sec.) bestrahlt. Bei Betrachtung der hochglänzenden Oberfläche war eine leichte Struktur wahrnehmbar.

Vergleichsversuch D:

Vergleichsversuch C wurde analog wiederholt. Zusätzlich wurde eine weitere Schicht auf Basis des strahlenhärtbaren Klarlacks aus Beispiel 1 ebenfalls in 35 µm Trockenschichtdicke durch Spritzen aufgetragen. Die Strahlenhärtung wurde analog durchgeführt. Bei Betrachtung der hochglänzenden Oberfläche war keine Struktur wahrnehmbar, jedoch war eine Vergilbung im Vergleich zu den in Beispiel 5 und in den Vergleichsversuchen A und C erhaltenen Mehrschichtaufbauten wahrnehmbar.

Tabelle 1 stellt die Prüfergebnisse zusammen.

Tabelle 1

Beispiel	DOI	Säure- 1) festigkeit	Xylol- 2) festigkeit	Aceton- 3) festigkeit	Ritzhärte 4)
5	90	i.O.	i.O.	i.O.	-----
6	93	i.O.	i.O.	i.O.	2.0 N
7	94	i.O.	i.O.	i.O.	3.0 N
8	93	i.O.	i.O.	i.O.	3.5 N

5	Vergleichs- versuch A	87	stark geätzt	i.O.	Quellung (abkratzbar) n.i.O.	-----
	Vergleichs- versuch B	86	stark geätzt	Quellung (abkratzbar)	Quellung (abkratzbar) n.i.O.	2.0 N
10	Vergleichs- versuch C	85	i.O.	i.O.	i.O.	-----
15	Vergleichs- versuch D	88	i.O.	i.O.	i.O.	-----

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine glatte, hochglänzende Oberfläche. Die Vergleichsversuche A, B und C ergeben Oberflächen, die noch eine optisch wahrnehmbare Struktur aufweisen. Vergleichsversuch D führt zu einer merklichen Vergilbung.

1) 40 %ige Schwefelsäure, 15 min. 60°C (Objekttemperatur)
i.O. = keine optische Veränderung

2) Auf die lackierte Oberfläche wird bei Raumtemperatur ein mit Xylol getränkter Wattebausch aufgelegt und mit einem Uhrglas für 5 min. bedeckt.
i.O. = keine/geringe optische Veränderung

3) Auf die lackierte Oberfläche wird bei Raumtemperatur ein mit Aceton getränkter Wattebausch aufgelegt und mit einem Uhrglas für 5 min. bedeckt.
i.O. = keine/geringe optische Veränderung

4) nach Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band VIII, Teil 1, 1980, S. 178 (Prüfung nach Clemen).
n.i.O. = nicht in Ordnung

Patentansprüche

55 schicht dadurch gekennzeichnet,
daß man auf die Basislackschicht mindestens eine wärmehärtbare Klarlackschicht aufbringt, in der Wärme aushärtet, und anschließend mindestens eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln aufträgt und diese unter Einwirkung von aktinischer Strahlung

aushärtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Härtung mit aktinischer Strahlung unter Verwendung von UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Klarlackschicht auf der Basis strahlenhärtbarer Überzugsmittel unter zusätzlich unterstützendem Erwärmen aushärtet.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Härtung mit UV-Strahlung ein Klarlacküberzugsmittel verwendet, das mindestens einen Photoinitiator enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein strahlenhärtbares Klarlacküberzugsmittel verwendet, das zusätzlich mindestens einen thermisch aktivierbaren Radikalinitiator enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Lackierung von Kraftfahrzeug-Karosserien und deren Teilen verwendet.
7. Verwendung von Klarlacken auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln zur Herstellung von Klarlackschichten auf Substraten, die bereits eine ausgehärtete pigmentierte Basislackschicht und darüber mindestens eine thermisch ausgehärtete Klarlackschicht aus einem nicht strahlenhärtbaren Klarlack aufweisen.
8. Verwendung nach Anspruch 7 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen von Kraftfahrzeugen und deren Teilen.

6

